

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

高效率結晶性高分子太陽能電池之奈米結構型態研究

Nanometer-Scale morphology of high efficiency polymer solar cells

計畫編號：1022001INER026

受委託機關(構)：國立交通大學

計畫主持人：韋光華

聯絡電話：03-5731871

E-mail address：khwei@mail.nctu.edu.tw

核研所聯絡人員：曹正熙

報告日期：102 年 11 月 29 日

## 目錄

目錄.....	1
中文摘要.....	2
英文摘要.....	3
作者及所屬單位.....	4
壹、計畫緣起與目的.....	5
貳、研究方法與過程.....	7
一、BO 單元之合成.....	7
二、全波段高分子合成.....	9
三、高分子側鏈官能基對高分子與其元件影響.....	10
四、溶劑對高分子 PBTC <sub>12</sub> TPD 與碳球之主動層形貌影響.....	11
參、主要發現與結論.....	12
一、全波段吸收高分子.....	12
二、高分子側鏈官能基對高分子與其元件影響.....	14
三、PBTC <sub>12</sub> TPD 與碳球之主動層形貌分析.....	19
肆、參考文獻.....	25

## 中文摘要

本計畫主要目標為合成新穎低能隙結晶性高分子與不同奈米碳球摻混作為高分子太陽能電池之主動層，並研究以同步光源之掠角 X-光分析期能將主動層形態最佳化並達成提高元件之光電轉換效率。在此次報告中，我們利 BO，DPP 與 BDT 這三種單元成功合成出具有可見光區全波段吸收高分子，並應用於元件製作，效率達 6.8%。同時，我們特別探討 BDT 單元的側鏈芳香環對整體 poly(BO-alt-BDT) 高分子的影響，如吸收性質、電化學、溶解度及元件效率等，並透過分子構型與能階的計算交相佐證，最後我們發現 thienyl 為側鏈可得最效率最高的高分子(PCE = 7.4%)。

此外，我們將高效率結晶性高分子(PBTC<sub>12</sub>TPD)進行元件主動層的結構分析，藉由同步輻射小角散射與 TEM 分析等方法，我們發現高分子溶解度，對整體主動層形貌與元件效率有很劇烈的影響。

**關鍵字:** 低能隙高分子、結晶性高分子、高分子太陽能電池、同步光源之掠角 X-光分析

## 英文摘要

This project involves (i) synthesis of low-band-gap crystalline conjugated polymers for blending with fullerenes as the active layer for bulk heterojunction (BHJ) solar cells and (ii) analyses of the active layer morphology using synchrotron radiation x-ray scattering technique for optimizing the active layer morphology. We had used three units, BO, DPP and BDT, to synthesized a series of terpolymers by different ratios. Using three different units (two acceptors and a donor), we could extend the region of light absorption for terpolymers. By tuning the ratio of polymerization, we found the best ratio for BO-DPP-BDT is 1: 1: 2 which could be reached 6.8%.

In the same time, we had synthesized three different BDT-BO copolymers by different side chains on BDT unit. We investigated the side chain effect on polymer physics and chemistry which would result in different device performance. Finally, the best polymer is what using thienyl as side chain on BDT unit which could have the best efficiency (7.4%).

We also investigated the morphology of active layers prepared by different processing solvent for PBTC12TPD/PC71BM system. We found that the crystallinity of the polymer and the sizes along with the distributions of the fullerene clusters were critically dependent on the solubility of the polymer in the processing solvent when the solubility of fullerenes is much higher than that of the polymer in the solvent.

**Keywords:** low-band-gap conjugated polymers, crystalline conjugated polymers, solar cells, synchrotron radiation x-ray scattering technique

### 作者及所屬單位

類別	姓名	所屬單位	現任職務
主持人	韋光華	國立交通大學材料系	教授
研究人員	江建銘	國立交通大學材料系	博士後研究員
兼任助理	藍上哲	國立交通大學材料系	博士生

## 壹、計畫緣起與目的

目前有機薄膜太陽能電池以三明治結構為主。其中最關鍵的角色即為主動層(Active Layer)，主動層司掌吸光與自由載子的產生，是太陽能電池中的反應核心。主動層的組成決定了一個太陽能元件的效率極限，目前有機薄膜太陽能電池的主動層以共軛高分子(p 型材料)與奈米碳球(n 型材料)混摻的單層結構為主。

奈米碳球是目前最有效的 n 型材料，但缺點就是此材料僅在紫光或紫外光區具有光吸收的特性，因此太陽能元件的光響應區間便僅由共軛高分子的吸收光譜所決定。如何設計一個有大範圍吸收頻譜的高分子，同時此高分子又能與奈米碳球匹配，成了提升元件效能的關鍵。

目前提升高分子太陽能電池光電轉換效率可從下列三種方法著手<sup>[1]</sup>：

**第一、降低高分子的能隙，提升吸光範圍：**高分子的吸光頻譜與元件的轉換效率息息相關，高分子的吸光頻譜大概由數個吸收峰所組成。同時高分子對能量較大或接近吸收峰的光子具有較佳的光電轉換效率，反之若光子能量接近光學能隙，則越難轉換成電流。早期高分子的吸光能隙大約落在 2 eV 附近，換而言之此類高分子只能轉換紫外光到綠光間的光能，就整體太陽光的能量而言，只吸收約 30%的能量，因次拉低高分子之能隙，是首要提升元件效率之方法。

**第二、調整高分子的能階：**高分子的最高填滿軌域(HOMO)能階與奈米碳球最低未填滿軌域(LUMO)的能階差，將直接影響元件的電壓，差值越大，則電壓越大，同時可降低電池內的壓降損耗。但高

分子與碳球這兩者間的 LUMO-LUMO 及 HOMO-HOMO 能差，也將影響自由載子的產生，當差值過低，將不易產生自由載子。因此調控的高分子與奈米碳球間的能階匹配(energy band onset)，可在電流與電壓間取得最完美的匹配。

**第三、奈米碳球與半導體高分子所形成之局部區域(domains)分別作為電子及電洞之傳導途徑，因此兩種材料之間相互型態分佈所形成之連續導電路徑將對元件效率有很大之影響。兩者材料之間必須要有大量界面始能有效產生自由載子，但亦須有適當之聚集排列以提供電子電洞之傳輸路徑，是以增加高分子太陽能電池效率之重點。**

近年來主鏈予體(D)-受體(A)共軛高分子在有機高分子太陽能電池應用上具有相當之發展潛力，例如以 2,1,3-benzothiadiazole(BT)<sup>[2][3]</sup>，3,6-diaryl-2,5-dihydropyrrolo-[3,4-c]-pyrrole-1,4-dione(DPP)<sup>[4]</sup>，thieno[3,4-b]thiophene(TT)<sup>[5][6]</sup>及 thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (TPD)<sup>[7]</sup>為電子受體所共聚而成之高分子皆具有相當優良之光伏特性。這些材料的共同特色，是具有中等能隙(1.2~1.8 eV)，較低之 HOMO 能階(-5.6~-5.4 eV)

由於主鏈予體-受體共軛高分子不同於原先早期 P3HT(與奈米碳球的相容性)，因此在兩相材料混摻的過程以及成膜以後的內部形態調控上需要利用其他製程方法，除熱退火，溶劑退火等傳統方式外，目前高效率之高分子太陽能電池最廣泛是利用添加劑的使用，使兩相材料有更好的互溶性，在適當的添加劑之比例下，可達同時保有大面積的介面，與良好的傳導途徑，以提升元件效率。

本計畫主要是以 **2,1,3-Benzoxadiazole (BO)**作為高分子的受體單。根據本實驗室先前的研究，以 BO 為建構單元的高分子，具有

較低的能隙(1.5eV)，且在元件的效能上能展現較高之電壓<sup>[8]</sup>，對未來的多層串聯電池有很大潛力。此外本實驗室同利用高能量的同步光源進行小角分析，探討添加劑在聚合物與碳球兩相分布中的影響性，藉以對主動層的型貌調控能有更清晰的了解。

## **貳、 研究方法與過程**

### **一、 BO 單元之合成：**

根據文獻，BO 單元由於本身的分子間強作用力，導致高分子在聚合時會因溶解度過差而析出，降低了高分子的聚合度，並抑制了高分子的製成性。為預防此情形的發生，我們選用具有烷氧基修飾的 BO 單元，可有效提升高分子的溶解度與製程性<sup>[9]</sup>，並利用 thiophene 作為結構的間隔單元(spacer)，thiophene 可舒緩六員環間之立體障礙，使高分子具有較好的平面性，可增加  $\pi$  電子的共軛長度，降低能隙。圖 1 為 BO 單元之合成方法。



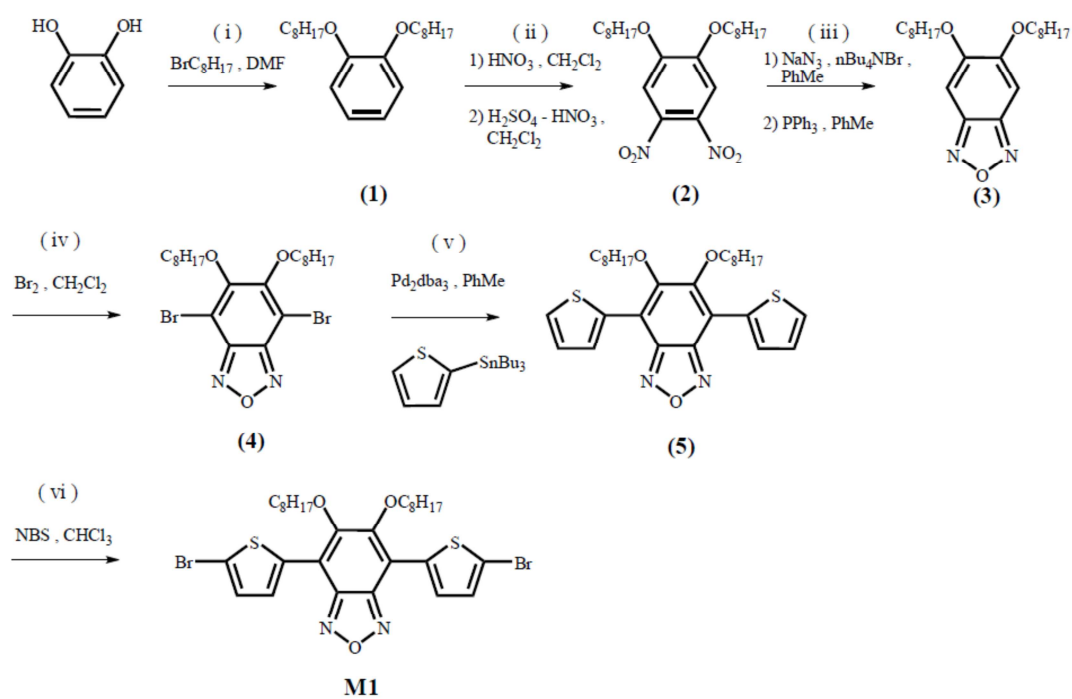


圖 1：BO 單元合成路徑

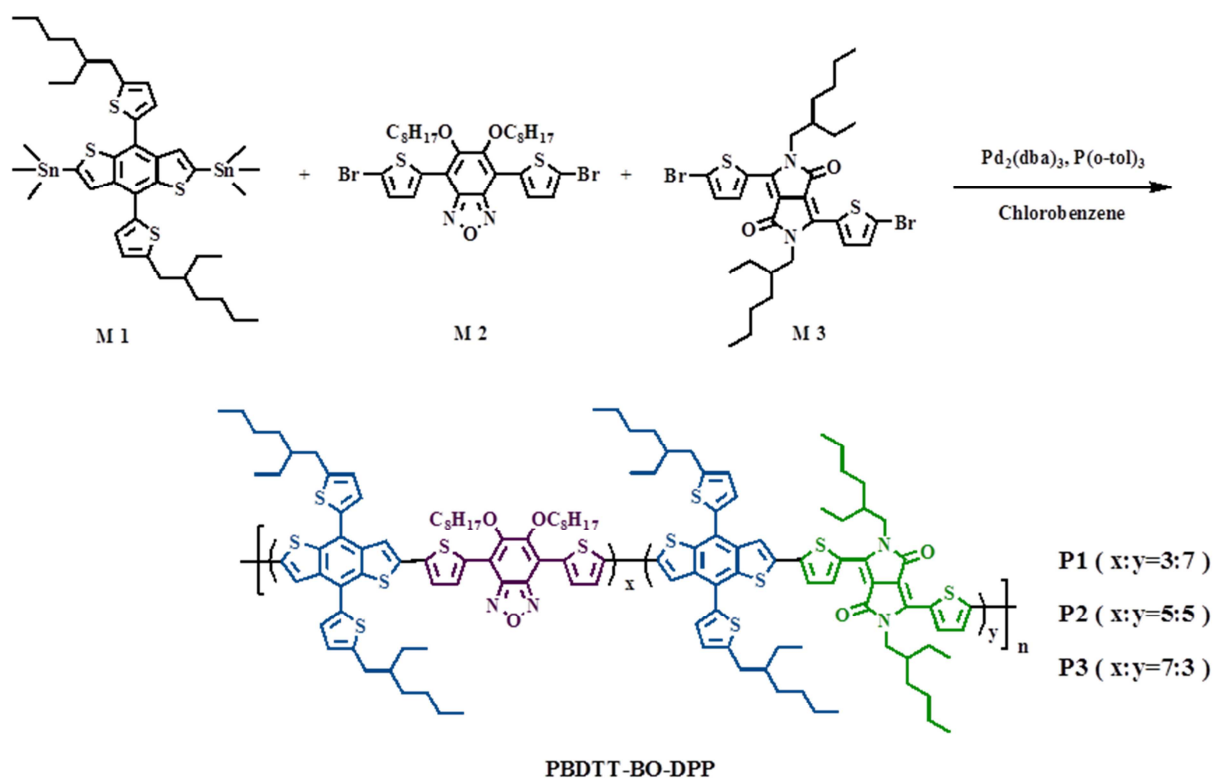


圖 2：全波段高分子之聚合方法與結構

## 二、 全波段高分子合成：

根據文獻，大部分的主鏈予體-受體共軛高分子均具有特徵的光吸收峰，無論是寬能隙或者是窄能隙高分子，吸收均集中於部分波段，無法有效完全覆蓋所有可見光及近紅外光光譜。多層串聯式電池(tendon cell)的開發便是為了解決此項問題，然其繁複的製程，不利於未來商品化的發展。

在此，我們從分子設計的觀點出發，利用一個予體與兩個受體共聚，使單一高分子同時具有兩種高分子的吸光特性。我們選用 Benzodithiophene(BDT)為高分子予體，此單元已被廣泛證實可作為高效率高分子的建構單元；而受體方面，除原本的 BO 單元，我們選擇 3,6-diaryl-2,5-dihydropyrrolo-[3,4-c]-pyrrole-1,4-dione (DPP)為另一個受體。以 DPP 為電子受體的高分子具有一些很獨特的性質，此類高分子的吸收峰常位於近紅外光區，可與吸收綠光為主的高分子相互彌補(如 BO 系統)，同時此類高分子有著很強的分子間作用力，常見此類高分子具有結晶的特性或是很高的電洞遷移率。<sup>[10]</sup>結合 BO 與 DPP 兩種系統高分子的特性，我們期待此三元聚合高分子能具有全波段吸收的特性。

我們使用 stille coupling 為高分子聚合之方式，新的共價鍵只會產生在具有三甲基錫的碳原子與帶有溴的碳原子之間。由於官能基具有高度選擇性，因此高分子的單元將以推拉電子基團交替出現的方式呈現(D-A-D-A)。圖 2，在固定電子受體的當量下，我們調整兩種受體(M2 和 M3)的相對比例，合成三種不同的高分子。

### 三、 高分子側鏈官能基對高分子與其元件影響：

Benzodithiophene (BDT)，為目前最被廣泛利用的電子予體單元，本實驗室先前也利用此單元與 BO 合成一高效率高分子 PBDTBO，光電轉換效率達 5.7%。根據 Hou 等人的報導，BDT 的側鏈官能基對高分子在元件上表現有很深刻的影響，當他們側鏈基由烷氧基改成 thienyl，光電轉換效率大幅提升<sup>[11]</sup>，這是由於 thienyl 基團較烷氧基有較高的電洞遷移率。

根據此報導，我們也將 PBDTBO 進行相同的側鏈基的修改，同時我們更進一步導入另外兩種官能基，furyl 和 phenyl，探討三種不同官能基對整體高分子的影響，如聚合度、物性及元件效率表現等。

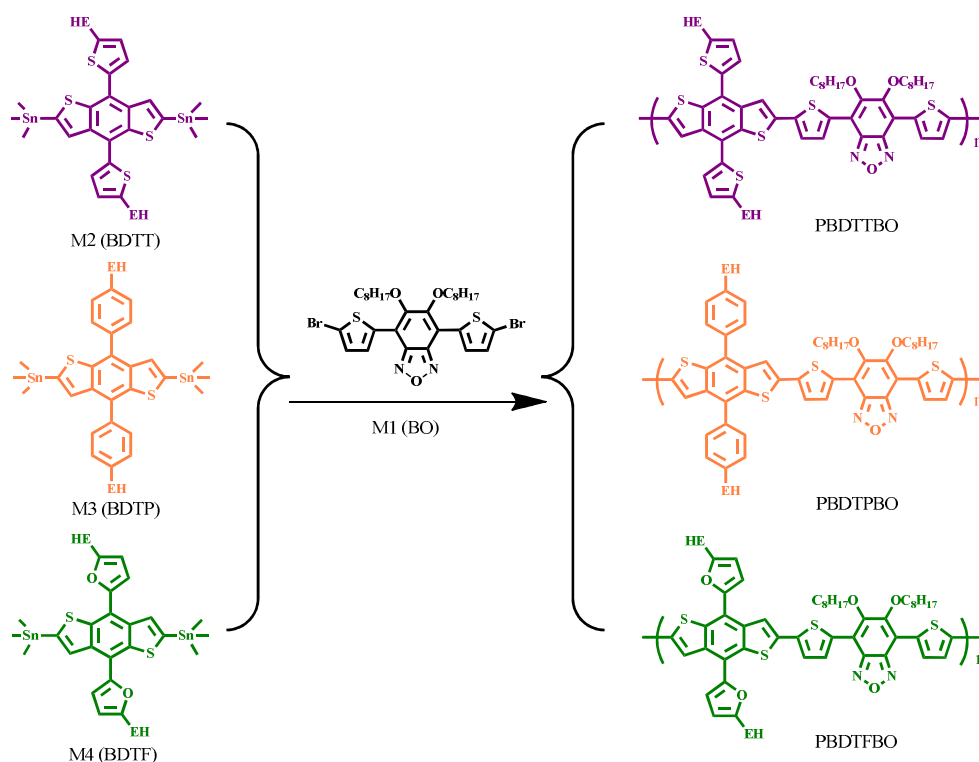


圖 3：三種不同側鏈基團之高分子

#### 四、 溶劑對高分子 PBTC<sub>12</sub>TPD 與碳球的主動層形貌影響：

PBTC<sub>12</sub>TPD 為本實驗室自行開發的高效率高分子，此高分子具有高度的結晶性趨勢，其元件的轉換效率可達 7.2%。<sup>[12]</sup>此高分子製程對於溶劑的選擇非常的敏感，相對於一般較常見的二氯苯與氯苯，此高分子以氯仿為製程溶劑，可達到最佳效率。本實驗將利用同步輻射的高能 X 射線的小角的分析技術進行主動層的形貌分析，想探討不同溶劑對 PBTC<sub>12</sub>TPD/PC<sub>61</sub>BM 主動層的形貌影響。

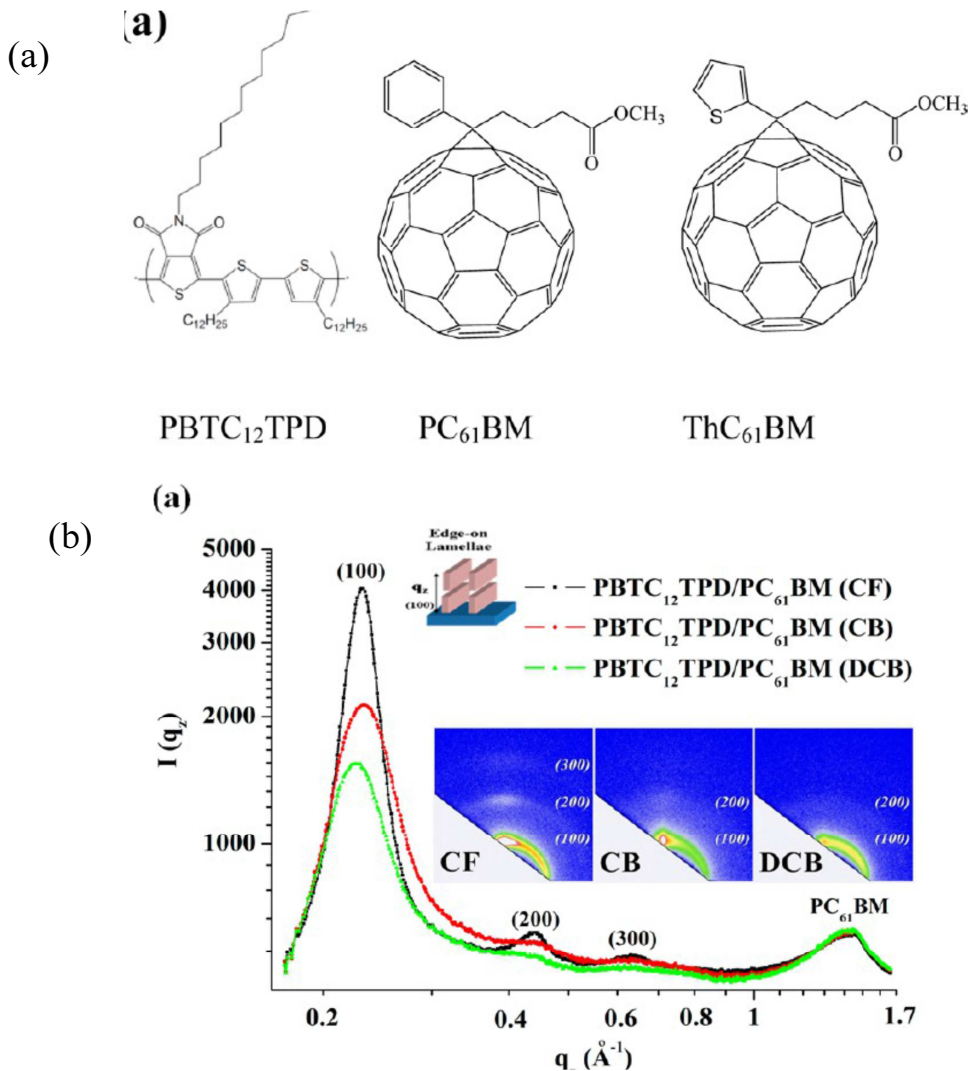


圖 4：(a)PBTC<sub>12</sub>TPD 與碳球分子結構。(b)在不同製程溶劑下，主動層的小角散射圖。

## 參、 主要發現與結論

### 一、 全波段吸收高分子

在新穎可見光全波段吸收共聚高分子部分，本次所設計之三元共聚高分子已成功藉由 stille 聚合方式合成出，並藉由調控兩不同種類之拉電子基團，合成出三種比例之三元共聚高分子，分別為 PBDTT-BO-DPP(P1) (3:7) ， PBDTT-BO-DPP(P2) (5:5) 及 PBDTT-BO-DPP(P3) (7:3)。根據高分子的 UV-Vis 吸收光譜，見圖 5，我們發現三個高分子都具有兩個主要的吸收峰在可見光區，短波長的來自於 BDT-BO 單元所貢獻，長波長的來自於 BDT-DPP 單元所貢獻，且這兩個波峰的相對強度與其高分子的受體比例有關係，此外這三個高分子的吸收圖譜均涵蓋了整個可見光區(400-700 nm)，證明了我們這樣的三元共聚高分子具有類似多層電池的吸收特性。

根據表一，在元件的表現上，我們發現隨著 BO 的比例增加，開路電壓也隨之提升，而電流的表現上則是以 P2 最佳，這可能是因為 P2 的吸收特徵最平均也最寬廣，能有效的吸收各波段的光子。圖 6，從 EQE(外部量子轉換效率)圖譜中也可得知 P2 在可見光區的平均 EQE 高於 50%，同時 P2 的電洞傳導能力也最佳，使得 P2 具有最佳的元件效率。在使用 CN 作為添加劑，元件的效率可達到 6.8%，尤其電流高達  $17 \text{ mA/cm}^2$ ，較其他高分子來得高，是故我們所設計的三元高分子其元件特性類似並聯式的太陽能元件。

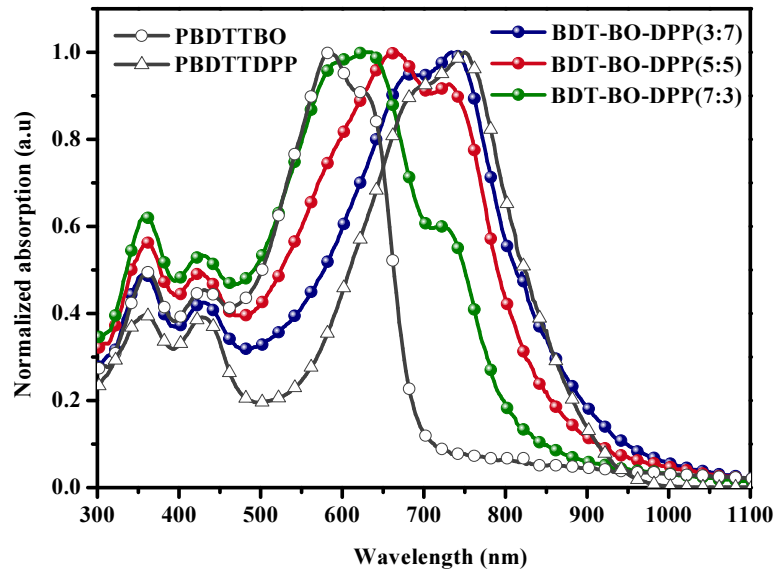


圖 5：可見光全波段吸收高分子之 UV-vis 吸收圖譜。

表一：可見光全波段吸收高分子元件效能參數

Polymer/PC71BM (w/w; 1 : 2)	Voc (V)	Jsc (mA cm <sup>-2</sup> )	FF (%)	PCE (%)	Thickness (nm)	Mobility (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
P1	0.70	12.5	62	5.5	85	2.3 × 10 <sup>-3</sup>
P2	0.72	14.7	56	6.0	88	3.3 × 10 <sup>-3</sup>
P2(1.0% CN)	0.73	17	55	6.8	91	5.1 × 10 <sup>-3</sup>
P3	0.75	12	59	5.3	93	3.0 × 10 <sup>-3</sup>

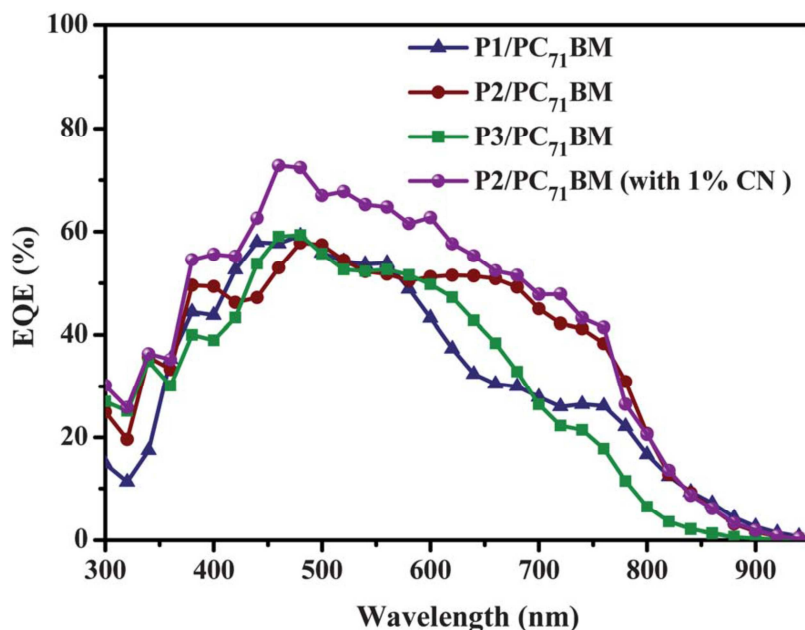


圖 6：可見光全波段吸收高分子之 EQE 圖譜

## 二、 高分子側鏈官能基對高分子與其元件影響

根據表二，BDT 的側鏈對於高分子的聚合度與其熱穩定性並沒有很大的影響，三種高分子均具有良好的聚合度與熱穩定性。最大的差異是各自的溶解度，PBDTTBO 以 thienyl 為側鏈，具有最佳的溶解度，而以 furyl 為側鏈的高分子 PBDTFBO 則最難溶解，此差異可能來自於這三個高分子具有不同的分子間作用力，而溶解度對元件的製程是非常重要的參數，也會影響最後主動層的形貌。

在吸光的特性上，根據圖 7，三個高分子的吸光圖譜與吸光能隙都非常相似，可見側鏈此三種側鏈官能基對高分子能階的相對位子並沒有很顯著的影響。可是在吸收度上，我們發現三個高分子的在可見光區的吸收係數有所不同，這似乎代表著側鏈的官能基會影響最後分子軌域的空間群，進而影響某些電子在軌域間的躍遷(吸收係數與電子於任兩軌域間的躍遷機率有關)。

表二：三種不同側鏈高分子的分子量、熱穩定性與溶解度

Polymer	$M_w^a$	$M_n^a$	PDI <sup>a</sup>	$T_d^b$	Solubility mg/ml (DCB)
<b>PBDTTBO</b>	62.5k	268.8k	4.3	334	4.7 mg
<b>PBDTPBO</b>	64.8k	285.1k	4.4	334	3.5 mg
<b>PBDTFBO</b>	60.6k	284.8k	4.7	334	2.1 mg

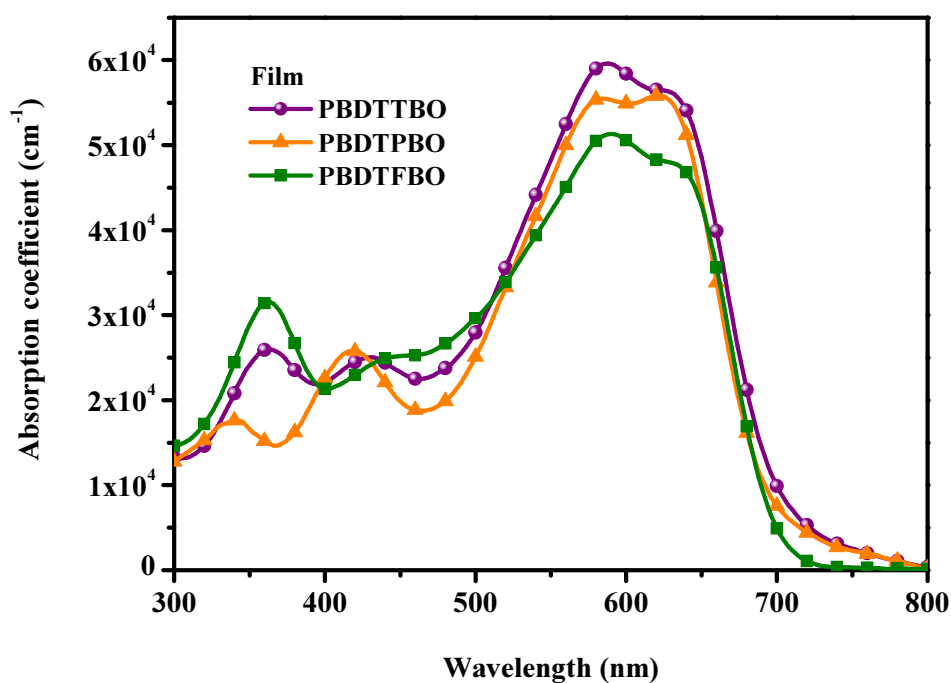


圖 7：三種側鏈基高分子的薄膜吸收光譜



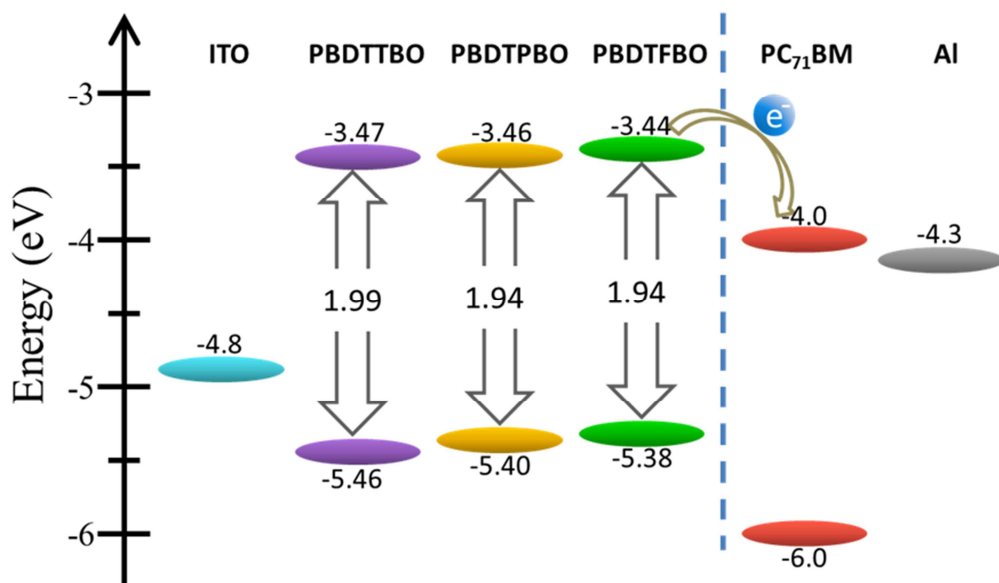


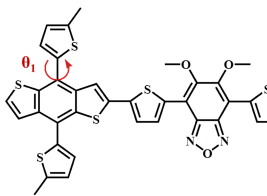
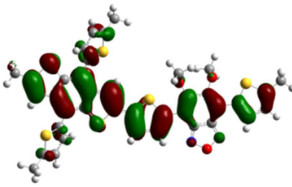
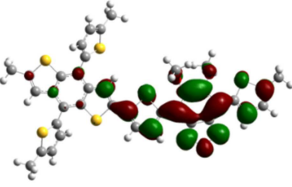
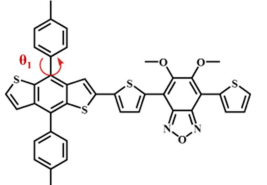
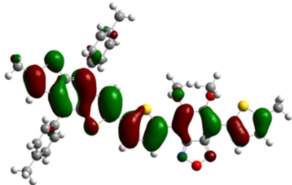
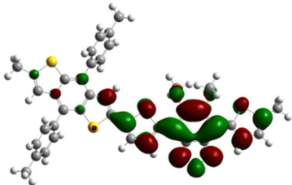
圖 8：三種側鏈基高分子在元件中的相對能階

圖 8，為三種高分子 HOMO 與 LUMO 能階的相對位置示意圖，HOMO 能階以 PBDTFBO 最高，其次為 PBDTPBO，最低的則是 PBDTTBO，較高的 HOMO 可能會使的元件的電壓下降，在相同能隙下，可能會使元件的效率較低。

在溶解度，吸光頻譜與電化學的分析上，我們可隱隱約約看到三種側鏈官能基似乎對整體高分子的影響，有著某種的趨勢，為了能更清楚的了解這三種官能基對高分子的影響，我們利用電腦計算的方法來模擬這三個高分子的構型與分子軌域。為了便於計算，我們將長碳鏈用甲基取代，並以一個高分子的重複單原來取代整個高分子。

表三為三種高分子的模擬的結果，我們發現 BDT 側鏈的芳香環與主鏈的 BDT 單元所夾的兩面角有很大的不同，其角度大小依序為 phenyl > thienyl > furyl，其中 phenyl 與 thienyl 的夾交接近。兩面角

越小代表側鏈與主鏈的共軛性或平面性越好，從分子軌與模擬我們也可發現，furyl 較其他側鏈基對整體的 HOMO 軌域的混成比例最多，這也說明了為了 PBDTFBO 為合吸收系數較差，這是因為 furyl 參與混成而導致 HOMO 的對稱性改變，抑制了電子躍遷機率，同時 PBDTFBO 具有較高 HOMO 能階也可能是因為 furyl 參與了較多混成而抬升了 HOMO 的位置。而就高分子的平面性而言，PBDTFBO 的平面性較佳，理論上高分子較易堆疊，換句話說，就是高分子具有較強的  $\pi-\pi$  作用力，因此也解釋了為何 PBDTFBO 的溶解度較差。至於 PBDTPO 雖然在兩面較上最大，但在吸收系數等先前討論的性質上都位居中間，這能是來自於六員環與五員環在天生的本質上有差異，但單就目前模擬結果，仍無法提出一個較合理解釋，可能要再進行更詳細的計算，才有機會了解真實的因素。

Polymer	Structure	$\theta$ ( $^{\circ}$ )	HOMO orbital	LUMO orbital
PBDTTBO		56.8		
PBDTPBO		58.3		

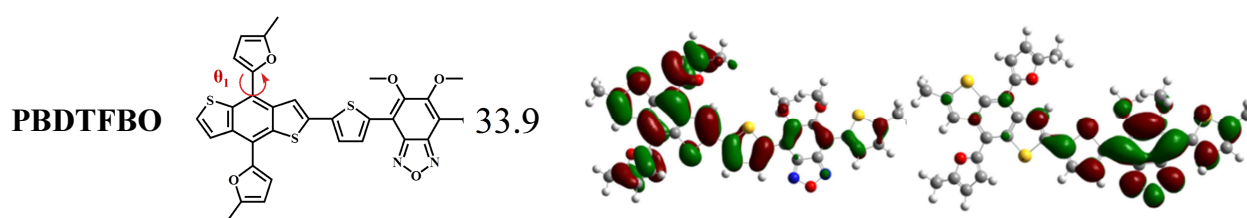


圖 9：三種側鏈基高分子的理論模擬

在太陽能元件的表現上，似乎也是依循著相同的趨勢，PBDTTBO 具有電壓與其他各項數據上，均優於其他兩個材料。而在 AFM 的分析中，我們發現三種高分子所構成的主動層形貌有些微的不同，效率越高表面越平整，團聚越小，這些現象應該是由於不同的溶解度所致，溶解度愈好可能與碳球的互溶性也較佳且也不易析出，所以製成的膜也就更平整與均相，所以整體的效率也較好。

表三：三種不同側鏈高分子的元件效率參數

Polymer/PC <sub>71</sub> BM (1:2)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$\eta$ (%)	FF (%)	Mobility (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Thickness (nm)
<b>PBDTTBO<sup>a</sup></b>	0.86	12.8	7.4	67	$3.7 \times 10^{-2}$	97
<b>PBDTPBO<sup>a</sup></b>	0.85	11.8	6.4	64	$1.8 \times 10^{-2}$	117
<b>PBDTFBO<sup>b</sup></b>	0.81	11.2	5.4	60	$9.1 \times 10^{-3}$	113

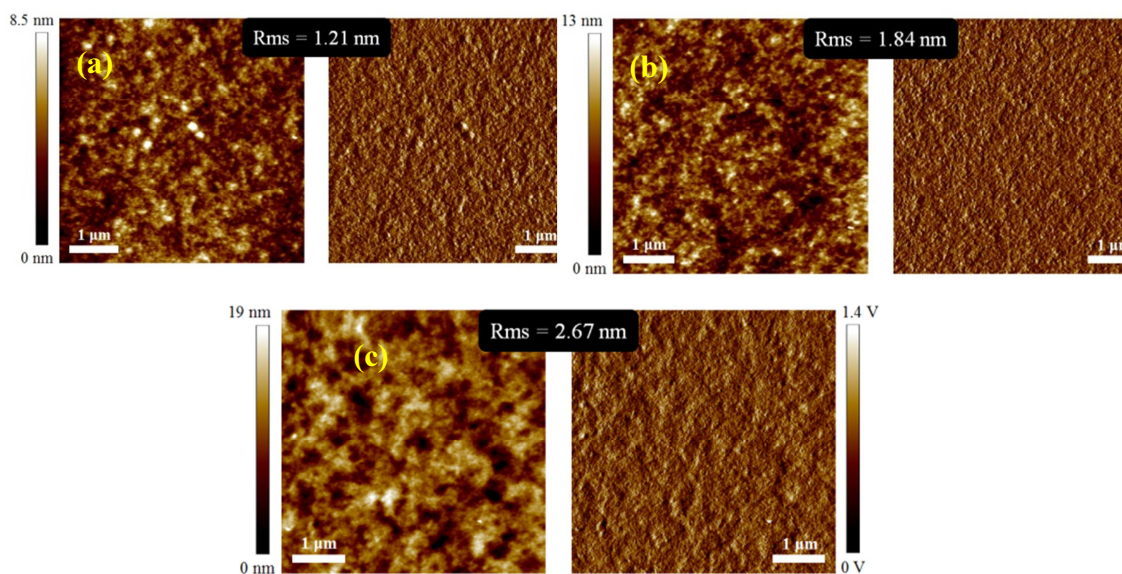


圖 10: AFM 表面形貌分析圖(a)PBDTTBO (b)PBDTPBO (c) PBDFBO

### 三、PBTC<sub>12</sub>TPD 與碳球之主動層形貌分析：

PBTC<sub>12</sub>TPD 為本實驗室合成之高效率高分子，根據下表我們可以發現此高分子在不同的溶劑製程下其效率的表現不同，而此種差異可能來自於高分子對於不同溶解度的差異(見表五)。

表四：PBTC<sub>12</sub>TPD 與兩種碳球的元件參數

Solvent	PBTC <sub>12</sub> TPD/PC <sub>61</sub> BM				PBTC <sub>12</sub> TPD/ThC <sub>61</sub> BM			
	$V_{oc}$	$J_{sc}$	FF	PCE <sup>a)</sup>	$V_{oc}$	$J_{sc}$	FF	PCE <sup>a)</sup>
	(V)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(%)	(%)	(V)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(%)	(%)
CF	0.9	9.9	57	5.1	0.91	11.3	60	6.2
CB	0.87	9	47	4.5	0.91	9.6	57	5
DCB	0.86	8.7	55	4.1	0.87	9.2	52	4.2

**表五：PBTC<sub>12</sub>TPD 與碳球的溶解度**

solvent	PBTC <sub>12</sub> TPD (mg mL <sup>-1</sup> )	ThC <sub>61</sub> BM (mg mL <sup>-1</sup> )
CF	4.5	26.3
CB	2.0	34.7
DCB	0.5	14.1

為了探究各種溶劑對主動層形貌的影響，及溶解度與其的相關性，我們利用同步輻射光源與 TEM 進行分析。下圖 11 為 PBTC<sub>12</sub>TPD/fullrene 薄膜的掠角繞射圖譜，可以很清楚的發現只有當 CF 為製程溶劑時，PBTC<sub>12</sub>TPD 具有較好的堆疊(可觀察到(300)的訊號峰)。經由計算，也可得知以 CF 為溶劑時高分子的結晶度較高。各種溶劑所造成的結晶度差異，應是由於溶解度所造成。當高分子在良好溶劑中，高分子較易伸展，且溶劑在揮發時較不易析出，高分子有機會進行排列堆疊形成結晶。

接著我們利用 TEM 對高分子薄膜進行直接觀察，在 TEM 中可清楚的觀察到，在 DCB 製作的薄膜中碳球呈現嚴重之聚集，CB 則較為紓緩，而在經 CF 的則最為的均勻分散，此種現象也可在小角散射中觀察到，見表。經過計算，碳球在 DCB 的情況下平均之團聚大小為 245nm，遠大於 CF 中之 12nm。過大的聚集限制了電荷分離可能式元件效率較差之原因。

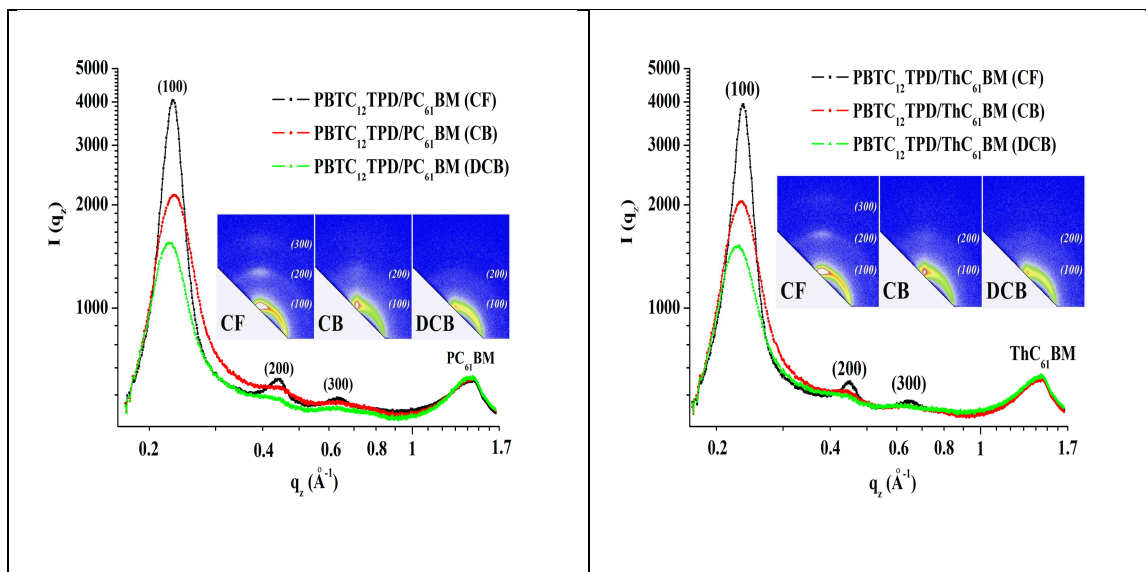


圖 11: PBTC<sub>12</sub>TPD/fullrene 薄膜的掠角繞射圖譜

一般的 TEM 分析缺乏縱向的解析力，如果對剖切面拍攝，會因為電極(鋁、ITO 等)的訊號過強，而使得主動層的對比性被壓抑，無法精確了解整個主動層中的縱向分布。

為此，我們引進另一種 TEM 的分析技巧來克服這個問題。EEL，電子能量損失圖譜，利用電子穿過不同材質會產生不同的能量損耗，藉由計算不同區域的電子能量可反映出分析樣品中的物質分布的情形。我們選擇 DCB 與 CF 兩種製程作為比較，在圖 12 的照片中，可隱約看到經 CF 製程，高分子(亮區塊)之分布較聚集在 ITO 方向，而碳球(暗區塊)則聚集在鋁電極的方向。此種分布情形最有利於自由的電子與電洞的傳導。然而在 DCB 製程的試片中，我們發現碳球形成一個封閉的迴圈將高分子包覆其中，而形成了載子無法傳的的孤島，抑制了電流。

經由縱深分析，這樣的情形更一目了然。在圖 13 中，CF 製程之試片，碳球的濃度從鋁電極到 ITO 呈現一個梯度的遞減，反而 DCB 的

試片卻呈現在電極兩端有最高之濃度。是以，DCB 溶劑不但無法促使高分子規則排列，更會使碳球聚集，並呈現有害元件效率的縱向分布。但 DCB 為一般高分子常用的製程溶劑，為何在此系統中卻無效？可能的原因還是來自於高分子的溶解度，很可能由於高分子的在 DCB 中的溶解度不高，而這也是此高分子與其他常見高分子最大的差別。因為這個差異，使高分子與碳球在此種溶劑下之互溶性不好，進而導致高分子與碳球在微觀中呈現兩相分佈，抑制了元件效率

**表六：** PBTC12TPD/fullrene 的薄膜中高分子的結晶大小與結晶度

<i>Solvent</i>	PBTC <sub>12</sub> TPD/PC <sub>61</sub> BM		PBTC <sub>12</sub> TPD/ThC <sub>61</sub> BM	
	$\chi$ (%)	<i>L</i> (nm)	$\chi$ (%)	<i>L</i> (nm)
	(edge-on lamellae)	(edge-on lamellae)	(edge-on lamellae)	(edge-on lamellae)
	(100) out-of-plane	(100) out-of-plane	(100) out-of-plane	(100) out-of-plane
CF	46	34	45	36
CB	33	24	30	25
DCB	20	26	21	25

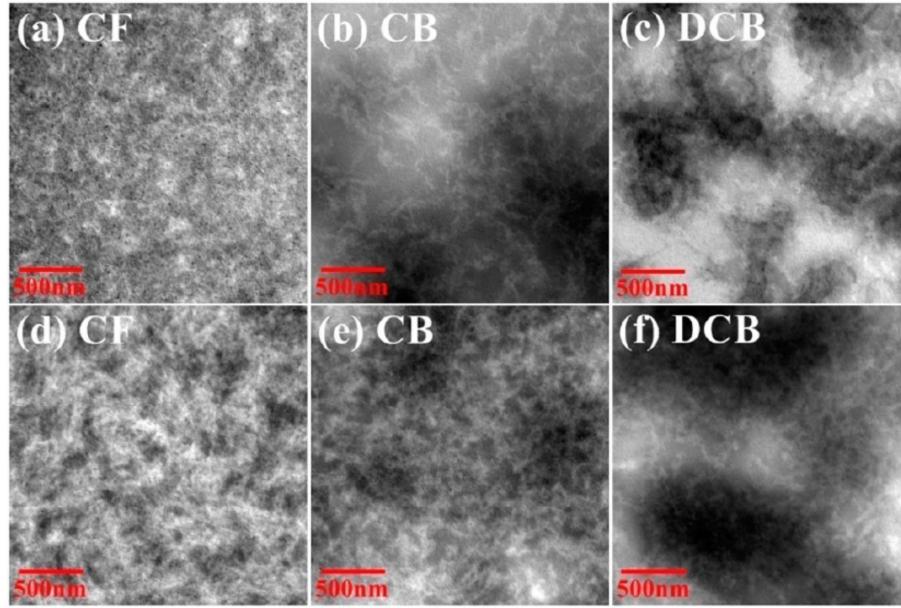


圖 12:PBTC<sub>12</sub>TPD/fullrene 在 TEM 下的薄膜形貌

表七: 經小角繞射數據推算後, 碳球在主動層的團簇大小

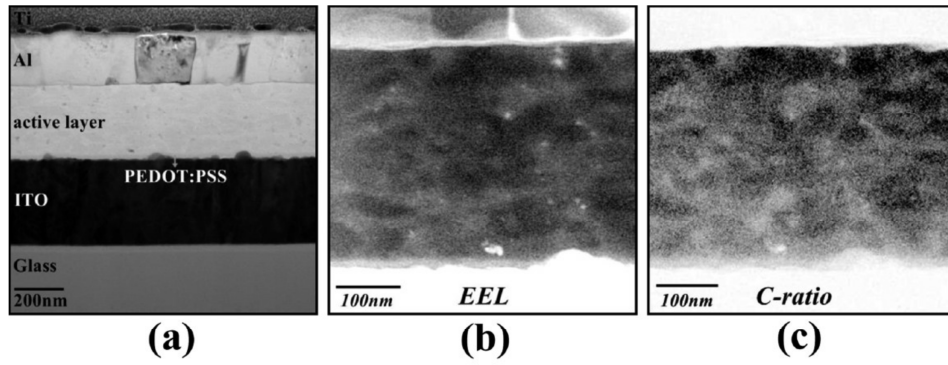
	PBTC <sub>12</sub> TPD/PC <sub>61</sub> BM			PBTC <sub>12</sub> TPD/ThC <sub>61</sub> BM		
<i>Solvent</i>	CF	CB	DCB	CF	CB	DCB
$f_I^a$	0.078	0.019	0.038	0.038	0.016	0.039
$\xi_I^b$	12 nm	29 nm	294nm	15 nm	38nm	293nm
$D_I^c$	2.81	2.69	2.85	2.79	2.71	2.72
$f_{II}^a$	x	0.034	0.035	x	0.036	0.028
$\xi_{II}^b$	x	6.0 nm	5.0nm	x	8.0nm	6.0nm
$D_{II}^c$	x	2.85	2.80	x	2.76	2.75

a)  $f_I$  and  $f_{II}$ : relative volume fraction of fractal system (PC<sub>61</sub>BM and ThC<sub>61</sub>BM molecules as primary particle) I and II.

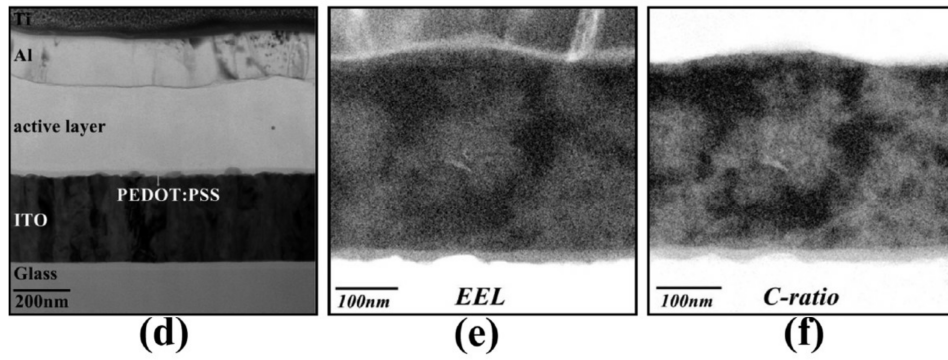
b)  $\xi_I$  and  $\xi_{II}$ : characteristic length of fractal system (PC<sub>61</sub>BM and ThC<sub>61</sub>BM molecules as primary particles) I and II.

$D_I$  and  $D_{II}$ : fractal dimension of fractal system (PC<sub>61</sub>BM and ThC<sub>61</sub>BM molecules as primary particles) I and II





PBTC<sub>12</sub>TPD/ThC<sub>61</sub>BM CF



PBTC<sub>12</sub>TPD/ThC<sub>61</sub>BM DCB

圖 13: PBTC<sub>12</sub>TPD/fullrene 在 EEL 下的元件主動層剖面形貌

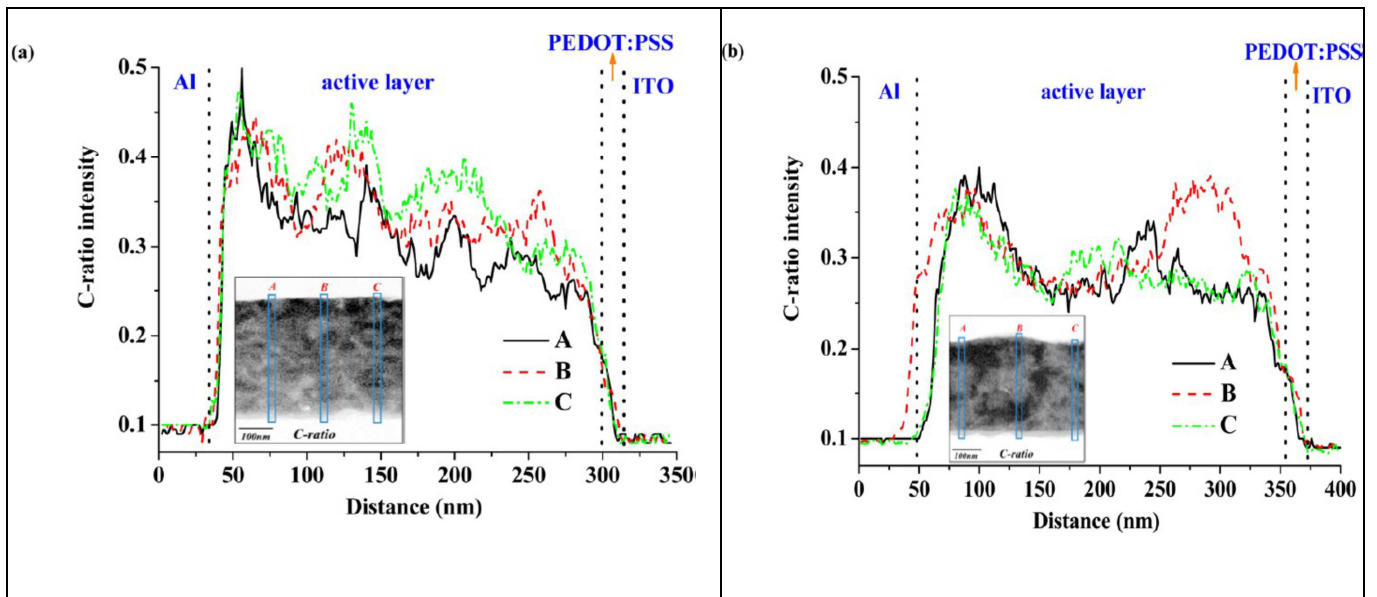


圖 14: 利用 EEL 分析主動層碳球濃度變化

## 肆、 参考文献

- [1] Su, Y. W.; Lan, S. C.; Wei, K. H. *Mater. Today* **2012**, 15, 554.
- [2] C. V. Hoven, X. D. Dang, R. C. Coffin, J. Peet, T. Q. Nguyen and G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2010**, 22, E63.
- [3] M. C. Scharber, M. Koppe, J. Gao, F. Cordella, M. A. Loi, P. Denk, M. Morana, H. J. Egelhaaf, K. Forberich, G. Dennler, R. Gaudiana, D. Waller, Z. Zhu, X. Shi and C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2010**, 22,
- [4] J. C. Bijleveld, V. S. Gevaerts, D. D. Nuzzo, M. Turbiez, S. G. J. Mathijssen, D. M. de Leuw, M. M. Wienk and R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.* **2010**, 22, E242.
- [5] H. Y. Chen, J. Hou, S. Zhang Y., Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu and G. Li, *Nat. Photonics* **2009**, 3, 649.
- [6] Y. Liang Z., Xu, J. Xia, S. T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray and L. Yu, *Adv. Mater.* **2010**, 22, E135.
- [7] C. Piliago, T. W. Holcombe, J. D. Douglas, C. H. Woo, P. M. Beaujuge and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7595.
- [8] Y. Zou, A. Najari, P. Berrouard, S. Beaupre, B. R. Aich, Y. Tao and M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 5330
- [9] J.-M. Jiang, P.-A. Yang, H.-C. Chen and K.-H. Wei, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 8877–8879
- [10] H. Bronstein, Z. Chen, R. S. Ashraf, W. Zhang, J. Du, J. R. Durrant, P. S. Tuladhar, K. Song, S. E. Watkins, Y. Geerts, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, T. Anthopoulos, H. Sirringhaus, M. Heeney, I. McCulloch, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 3272.
- [11] L. Huo, S. Zhang, X. Guo, F. Xu, Y. Li and J. Hou *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1 – 7
- [12] M. S. Su, C. Y. Kuo, M. C. Yuan, U. S. Jeng, C. J. Su and K. H. Wei, *Adv. Mater.* 2011, 23, 3315.